

METHOD FOR CHROMATING GALVANIZED STEEL SHEET

Patent number: JP1056879
Publication date: 1989-03-03
Inventor: NOMURA SHINGO; TSUJI KATSUHIKO; SAKAGUCHI MITSUTOSHI; KAMIGAKI TADAYOSHI
Applicant: KOBE STEEL LTD
Classification:
- international: **C23C22/37; C23C22/05; (IPC1-7): C23C22/37**
- european: **C23C22/37**
Application number: JP19870214226 19870828
Priority number(s): JP19870214226 19870828

Report a data error here

Abstract of JP1056879

PURPOSE: To produce the titled steel sheet having superior corrosion resistance by applying an aq. soln. contg. specified amts. of sodium silicofluoride and sodium fluoride basing on the total amt. of hexavalent and trivalent Cr ions including a specified amt. of trivalent Cr ions to a galvanized steel sheet and by drying this steel sheet. **CONSTITUTION:** An aq. soln. contg. Cr ions composed of hexavalent and trivalent Cr ions and including trivalent Cr ions in 0.3-about 0.5 ratio to the total amt. of the Cr ions and further contg. one or more of silicofluorides of Na, K, NH₃, Mg and Ca by 1×10^{-3} - 1×10^{-1} mol. per 1mol. Cr ions and one or more of fluorides or acidic fluorides of NH₃, Na and K by 3×10^{-3} - 5×10^{-1} mol. per 1mol. Cr ions is prepd. The aq. soln. is applied to a galvanized steel sheet and this steel sheet is dried without washing. A chromated steel sheet having superior corrosion resistance is obtd. without requiring troublesome control of the treating soln. even in case of long-time continuous treatment.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭64-56879

⑫ Int.Cl.⁴
C 23 C 22/37

識別記号 庁内整理番号
8520-4K

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月3日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑭ 発明の名称 亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理方法

⑮ 特 願 昭62-214226

⑯ 出 願 昭62(1987)8月28日

⑰ 発 明 者	野 村 伸 吾	兵庫県明石市朝霧山手町12-24
⑱ 発 明 者	辻 克 彦	兵庫県西宮市霞町2-10-401
⑲ 発 明 者	坂 口 光 利	兵庫県加古川市野口町良野590-40
⑳ 発 明 者	上 垣 忠 義	兵庫県加古川市神野町石守575-19
㉑ 出 願 人	株式会社神戸製鋼所	兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号
㉒ 代 理 人	弁理士 丸木 良久	

明 細 書

1. 発明の名称

亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 6価クロムイオンと3価クロムイオンからなり、6価クロムイオンと3価クロムイオンの合計量に対し3価クロムイオンの比が0.3以上であるクロムイオンと、総クロムイオン1molに対して 1×10^{-2} ～ 1×10^{-1} molのナトリウム、カリウム、アンモニウム、マグネシウム、カルシウムの塩からなるケイフッ化物の1種または2種以上と、総クロムイオン1molに対し 3×10^{-2} ～ 5×10^{-1} molのアンモニウム、ナトリウム、カリウムの塩からなるフッ化物または酸性フッ化物の1種または2種以上を含有する水溶液を塗布し、水洗することなく乾燥することを特徴とする亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理方法。

(2) 6価クロムイオンと3価クロムイオンからなり、6価クロムイオンと3価クロムイオンの合計量に対し3価クロムイオンの比が0.3以上であ

るクロムイオンと、総クロムイオン1molに対して 1×10^{-2} ～ 1×10^{-1} molのナトリウム、カリウム、アンモニウム、マグネシウム、カルシウムの塩からなるケイフッ化物の1種または2種以上と、総クロムイオン1molに対し 3×10^{-2} ～ 5×10^{-1} molのアンモニウム、ナトリウム、カリウムの塩からなるフッ化物または酸性フッ化物の1種または2種以上と、総クロムイオン1molに対し 1×10^{-2} ～ 2×10^{-1} molの酢酸コバルトを含有する水溶液を塗布し、水洗することなく乾燥することを特徴とする亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理方法に関し、さらに詳しくは、クロメート処理水溶液の成分調整のためのオートドレーンや液補給および該水溶液更新のためのダンプアウト等処理途中における水溶液管理を必要としない耐蝕性に優れた亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理方法に関

特開昭64-56879(2)

するものである。

[従来技術]

一般に、亜鉛めっき鋼板の耐蝕性を向上させる方法としては、クロメート処理が行なわれている。

そして、クロメート処理鋼板の耐蝕性はクロメート皮膜の付着量が大きい程高くなるものであるが、クロム付着量が増加する程皮膜中の6価クロムイオンによる着色も著しくなり、外観的な面からクロム付着量には制限があった。

この問題を解決したものに、特公昭52-014891号公報には無水クロム酸、ケイフッ化ナトリウムまたはケイフッ化カリウム、磷酸からなる処理液を塗布して乾燥することにより、無色透明の皮膜で高い耐蝕性を得ることが記載されている。

また、特公昭55-009949号公報には、無水クロム酸、磷酸または磷酸アンモニウム、チタンフッ化アンモニウムまたはケイフッ化アンモニウムからなる処理液を使用して上記公報と同様

を良好な水準に維持するためには、Znイオン量を影響の小さい範囲に抑え、消耗した処理液の成分を一定範囲の濃度に保つための処理液管理がフッ化物処理液では不可欠であった。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明は上記に説明した従来のフッ化物処理液の種々の問題点に鑑み、本発明者が鋭意研究を重ねた結果、複雑な処理液の管理を行なうことなく耐蝕性の優れた亜鉛めっき鋼板のクロメート処理方法を開発したのである。

[問題点を解決するための手段]

本発明に係る亜鉛めっき鋼板のクロメート処理方法は、

(1) 6価クロムイオンと3価クロムイオンからなり、6価クロムイオンと3価クロムイオンの合計量に対し3価クロムイオンの比が0.3以上であるクロムイオンと、総クロムイオン1molに対して $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4}$ molのナトリウム、カリウム、アンモニウム、マグネシウム、カルシウムの塩からなるケイフッ化物の1種または2種以

の効果をj得ている。

その他、特開昭49-074640号公報には、無水クロム酸とフッ素イオン或いはフッ素錯イオンの処理液を使用することが記載されている。

このように、フッ化物或いはフッ素錯化合物を処理液の成分として使用することは、クロメート処理における重要な技術となっている。

しかし、フッ化物或いはフッ素錯化合物を含有する処理液、所謂、フッ化物処理液は優れたクロメート皮膜が得られる処理液であるが、処理液の劣化が大きく、処理液の管理が複雑となる問題があり、これは、フッ化物およびフッ素錯化合物の作用の一つであるエッチング作用によって、クロメート皮膜を生成する際、素地の表面をエッチングする作用が強力であるため素地金属のZnイオンが多量に発生し、これが運流されて処理液中に蓄積することによってもたらされる。処理液に蓄積された多量のZnイオンは処理材の耐蝕性を著しく劣化させる。また、エッチング作用が強い程処理液の消耗が大きい。従って、処理液の耐蝕性

上と、総クロムイオン1molに対し $3 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-4}$ molのアンモニウム、ナトリウム、カリウムの塩からなるフッ化物または酸性フッ化物の1種または2種以上を含有する水溶液を塗布し、水洗することなく乾燥することを特徴とする亜鉛めっき鋼板のクロメート処理方法を第1の発明とし、

(2) 6価クロムイオンと3価クロムイオンからなり、6価クロムイオンと3価クロムイオンの合計量に対し3価クロムイオンの比が0.3以上であるクロムイオンと、総クロムイオン1molに対して $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-4}$ molのナトリウム、カリウム、アンモニウム、マグネシウム、カルシウムの塩からなるケイフッ化物の1種または2種以上と、総クロムイオン1molに対し $3 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-4}$ molのアンモニウム、ナトリウム、カリウムの塩からなるフッ化物または酸性フッ化物の1種または2種以上と、総クロムイオン1molに対し $1 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-4}$ molの酢酸コバルトを含有する水溶液を塗布し、水洗することなく乾

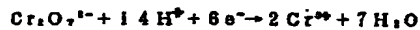
特開昭64-56879(3)

撮することを特徴とする亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理方法を第2の発明とする2つの発明よりなるものである。

本発明に係る亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理方法について、以下詳細に説明する。

即ち、本発明に係る亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理方法においては、クロム源としては予め還元処理した還元クロム酸を用い、これにケイフッ化物とフッ化物または酸性フッ化物の1種または2種を含有させた水溶液を処理液とし、亜鉛系めっき鋼板に塗布し、水洗することなく乾燥するのである。そして、処理液にクロムイオンを含有させるのは耐蝕性を向上させるためである。

しかして、本発明に係る亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理方法において、クロムイオン源として還元クロム酸を使用するのは、フッ化物およびケイフッ化物のエッチング作用を抑制するためである。そして、クロム酸を還元処理すると次式で示す反応式により大量の水素イオンが消費される。



び Na_2SiF_6 3g/lの処理液である。なお、第1図における印は「IS 2 2 3 7 1」の塩水噴霧試験での耐蝕性を示してある。

この第1図から明らかなように、処理液中の3価クロムイオン比が大きくなる程Zn溶出量が減少し、特に、0.3以上においてZn溶出量が著しく小さくなるのがわかる。しかし、3価クロムイオン比が0.3以上では耐蝕性が大きく劣化する。また、酸性フッ化アンモニウム単独含有の場合にも同様の傾向が確認された。第1図において、◎は白錆発生なし、○は白錆僅かに発生、△は白錆かなり発生、×は白錆全面発生を示す。そして、この記号は塩水噴霧試験216時間後の白錆発生の度合を示す。

従って、本発明に係る亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理方法において、ケイフッ化ナトリウムと酸性フッ化アンモニウムを同時に処理液に含有させると、3価クロムイオン比が0.3以上であっても良好な耐蝕性が得られ、また、Zn溶出量は増加することはない。そして、フッ化物およびケ

還元処理されたクロム酸は、処理液中の6価クロムイオンを減じた分と等量の3価クロムイオンを生成すると共に、多量の水素イオンの消失によりpHが上昇する。

フッ化物、ケイフッ化物は水素イオン濃度の低下によって活性を減じ、エッチング作用が非常に小さくなる。還元クロム酸によってエッチング作用が抑制される反面、フッ化物またはケイフッ化物のいずれか一方の存在では耐蝕性も悪くなり、フッ化物処理液の特色が失われる。

本発明に係る亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理方法においては、還元クロム酸にフッ化物とケイフッ化物の両方を共存させた場合、エッチング作用が低く、かつ、高耐蝕性皮膜が得られるものである。

第1図に溶融亜鉛めっき鋼板を浸漬—ロール絞り法によりケイフッ化ナトリウム含有処理液で処理した場合の、処理液に溶出するZnイオン量と処理液中の3価クロムイオン比率との関係を示しており、 CrO_3 50g/lと計算したクロムイオン50g/lおよび

ケイフッ化物の種々の塩についても同様に良好な結果が得られた。

さらに、フッ化物およびケイフッ化物の含有処理液に酢酸コバルトを含有させるとより耐蝕性が向上する。

以下に、本発明に係る亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理方法において、使用する処理液の含有成分について説明する。

クロムイオンは耐蝕性皮膜を生成するために不可欠の成分であり、無水クロム酸を還元処理し、総クロムイオンに対する3価クロムイオン比を0.3以上とするもので、3価クロムイオン比が0.3未満ではZn溶出の抑制が不十分であり目的を達成することができない。そして、クロム酸の還元には1価アルコール、多価アルコール、糖類、過酸化水素、ヒドラジン、有機酸等の還元剤を使用するが、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- の無機陰イオンが残渣として残留するものはフッ化物およびケイフッ化物のエッチング作用を活性化するので好ましくない。また、3価クロムイオン比があ

特開昭64-56879(4)

まり高くなると処理液に沈澱を生じ、塗装性が損なわれる。そして、実用上0.5程度が限界値と考える。

ケイフッ化物は耐蝕性を向上させるために必要な成分であり、含有量は総クロムイオン1molに対して 1×10^{-2} ～ 1×10^{-1} molであり、 1×10^{-2} mol未満では効果が不十分であり、 1×10^{-1} molを超えて含有されると効果は飽和してしまう。よって、ケイフッ化物は総クロムイオン1molに対して 1×10^{-2} ～ 1×10^{-1} molとする。そして、ケイフッ化物としてケイフッ化ナトリウム、ケイフッ化カリウム、ケイフッ化アンモニウム、ケイフッ化カルシウムの1種または2種以上を使用する。

フッ化物または酸性フッ化物は耐蝕性を向上させるのに必要な成分であり、含有量は 3×10^{-2} ～ 5×10^{-1} molであり、 3×10^{-2} mol未満では効果が少なく、また、 5×10^{-1} molを超えると効果が飽和する。よって、フッ化物または酸性フッ化物は総クロムイオン1molに対して 3×10^{-2}

～ 5×10^{-1} molとする。そして、アンモニウム、ナトリウム、カルシウムのフッ化物または酸性フッ化物の1種または2種以上を使用する。

コバルトイオンは耐蝕性向上のために必要な成分であり、酢酸コバルトを使用する。他のコバルトイオンとしての硫酸コバルト、塩化コバルト、硝酸コバルト等の強酸根の塩はケイフッ化物およびフッ化物のエッチング作用を活性化させるので使用不可能である。この酢酸コバルトは総クロムイオン1molに対して 1×10^{-2} ～ 2×10^{-1} molが必要であり、 1×10^{-2} mol未満では効果が不十分であり、また、 2×10^{-1} molを超えると効果が飽和してしまう。よって、酢酸コバルトは総クロムイオン1molに対して 1×10^{-2} ～ 2×10^{-1} molとする。

上記の成分よりなる処理液を亜鉛めっき鋼板に塗布し、水洗することなく乾燥する。処理液のクロム濃度は塗布方法に適した濃度を適用すればよく、また、塗布方法はスプレー・ロール塗り、浸漬・ロール塗り、浸漬・エアークイブ等任意の

方法を選択すればよい。

乾燥は水分が飛散すればよく、熱風式、加熱炉式、誘導加熱式等を使用すればよい。

亜鉛めっき鋼板は、熔融亜鉛めっき鋼板、合金化熔融亜鉛めっき鋼板、亜鉛-アルミニウム溶融めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、Zn-Ni合金電気めっき鋼板等が好適である。

[実施例]

本発明に係る亜鉛めっき鋼板のクロメート処理方法の実施例について説明する。

実施例

第1表に本発明に係る亜鉛めっき鋼板のクロメート処理方法と比較例を示している。

第2表に第1表の処理における亜鉛溶出量およびJIS Z 2371塩水噴霧試験による耐蝕性試験結果を示す。

この第2表から明らかなように、本発明に係る亜鉛めっき鋼板のクロメート処理方法によるものは亜鉛溶出量、耐蝕性共に比較例に比べて優れていることがわかる。

特開昭64-56879(5)

第2表

試験の種別	試験片の寸法 (mm/μm)	試験性
1 溶解試験	35	○
2 溶解試験	21	○
3 溶解試験	24	◎
4 溶解試験	18	△
5 溶解試験	19	△
6 溶解試験	14	△
7 溶解試験	20	△
8 溶解試験	20	○
9 溶解試験	28	○
10 溶解試験	21	○
11 溶解試験	16	◎
12 溶解試験	11	◎
13 合金化溶解試験	8	◎
14 溶解試験	13	△
15 溶解試験	31	○
16 溶解試験	4	◎
17 溶解試験	18	◎
18 溶解試験	23	◎
19 合金化溶解試験	17	◎
20 溶解試験	9	◎
21 溶解試験	6	○
1 溶解試験	480	◎
2 溶解試験	180	◎
3 溶解試験	20	×
4 溶解試験	17	×
5 溶解試験	280	◎
6 溶解試験	210	◎
7 溶解試験	15	△

(1) 溶解試験: 220mm×350mmの試験片20枚を11の溶解液にて処理し、処理液中のZnを分析後、処理液を1ml当りの溶解液に換算した。

(2) 溶解性: 溶解240時間の塩水環境試験後の白腐食状態により評価した。◎ 最良、○ 良、△ やや良、× 不良。

第1表

試験の種別	試験片の寸法 (mm/μm)	試験性	処理液の種類				処理液の濃度 (CrO ₃ ・濃度%)	処理の時間
			ケイフ化液	ケイフ化液	ケイフ化液	ケイフ化液		
1 0.3	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
2 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
3 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
4 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
5 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
6 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
7 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
8 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
9 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
10 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
11 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
12 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
13 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
14 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
15 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
16 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
17 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
18 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
19 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
20 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
21 0.4	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
1 0	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
2 0	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
3 0	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
4 0	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
5 0	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
6 0	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A
7 0	Na ₂ SiP ₂	3×10 ⁻⁴	NH ₄ HP	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	3×10 ⁻⁴	50	A

* Cr³⁺/T³⁺

(1) 処理方法: 処理液No.21はケイフ化液によるローラーコート法、その他の処理液は、ローラーコート法による。

(2) 試験の環境: A 乾燥空気、B 合金化液環境、C 合金化液環境、D 合金化液環境、E Zn-Ni合金環境、F Zn-Ni合金環境。

D 電気抵抗、E 電気抵抗、F 電気抵抗。

(3) 乾燥条件: 乾燥温度は60℃、60℃×25分。

(4) 処理液濃度: 処理液No.21は30℃、その他の処理液は60℃。

特開昭64-56879(6)

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理方法は上記の構成であるから、長時間の連続処理においても複雑な処理液の管理を行なう必要がなく、耐蝕性の優れたクロメート処理鋼板が製造することができ、工業上の意義は極めて大きいという効果を有するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は処理液中の Cr^{3+}/T_{Cr} と亜鉛溶出量の関係を示す図である。

特許出願人 株式会社 神戸製鋼所

代理人 弁理士 丸 木 良 久



第1図

